

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-215807

(43)Date of publication of application : 28.08.1990

(51)Int.Cl.

C08F 8/20
C08F 12/00

(21)Application number : 01-036214

(71)Applicant : NIPPON KAYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 17.02.1989

(72)Inventor : SHIMOSADA TAKESHI

(54) PREPARATION OF BROMINATED POLYSTYRENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To attempt to improve appearance and color by brominating PS in an aliph. halogenated hydrocarbon as a solvent in the presence of a dehydrating agent using a specified amt. of a Lewis acid catalyst.

CONSTITUTION: A PS with an MW of 50,000-500,000 is dissolved in an aliph. halogenated hydrocarbon having a b.p. of 100°C or lower and containing 200ppm or less impurity such as water and/or an oxygen-contg. org. compd. such as a ketone, such as methylene chloride or ethylene chloride. 0.01-0.05mol of a dehydrating agent such as phosphorus pentaoxide based on one benzene ring and 0.001-0.03mol of a Lewis acid catalyst such as anhydrous AlCl₃ based on one benzene ring are added to the soln. and 101-103% Br₂ based on the substituting molar number is dropped therein at 0-40°C to complete the reaction. Then, HBr is expelled by blowing air therein. After the catalyst is deactivated by adding a small amt. of water, the reacted liq. is dropped in boiling water to crystallize. The solvent is recovered and the crystal is filtered and dried to obtain a white or granular brominated PS.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

BEST AVAILABLE COPY

rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

No machine
translation

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平2-215807

⑫ Int.Cl.⁵C 08 F 8/20
12/00

識別記号

MGV

片内整理番号

7921-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)8月28日

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全4頁)

⑭ 発明の名称 臭素化ポリスチレンの製造方法

⑮ 特 願 平1-36214

⑯ 出 願 平1(1989)2月17日

⑰ 発 明 者 下 貞 孟 東京都板橋区徳丸2-7-13

⑱ 出 願 人 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号

⑲ 代 理 人 弁理士 竹田 和彦

明 細 書

1. 発明の名称

臭素化ポリスチレンの製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 脱水剤の共存下、脂肪族ハロゲン化炭化水素を溶媒として、ポリスチレンのベンゼン環1個当り0.001～0.03モル比のルイス酸触媒を使用し、0°～40℃で臭素化することを特徴とする臭素化ポリスチレンの製造方法。
- (2) 脱水剤として五酸化リンを用いる、特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (3) 脂肪族ハロゲン化炭化水素として塩化メチレン又は塩化エチレンを溶媒とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (4) 重量平均分子量5万～50万のポリスチレンを使用する特許請求の範囲第1項記載の方法。
- (5) ポリスチレンのベンゼン環1個当り0.005～0.015モル比無水塩化アルミニウムを使用する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(6) 脂肪族ハロゲン化炭化水素中の不純物として水および/または含酸素有機化合物が200ppmを超えない溶媒を使用する特許請求の範囲第1項に記載の方法。

(7) 沸点が100℃以下の脂肪族ハロゲン化炭化水素溶媒を用い、特許請求の範囲第1項に記載された方法で得た反応混合液を、溶媒水中に滴下し、溶媒の回収と同時に結晶化を行う臭素化ポリスチレンの製造方法。

(8) 塩化エチレンを溶媒とする特許請求の範囲第7項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

耐熱性の難燃剤として有用な、乳白色乃至褐色の高臭素化ポリスチレンの製造方法に関する。

(従来の技術)

ポリスチレンのルイス酸触媒を用いた臭素化反応については公知であるが、ベンゼン環1個当り2個以上の臭素原子が導入されると着色が大きいたことが知られている。生成物の外観色の改良のため

特開平2-215807(2)

めに特公昭61-34723ではルイス酸に対して塩基性物質を加えており、また特公昭62-58604では触媒としてアルカリ金属ハロゲン化合物とハロゲン化鉄との複体をを用いることが提案されている。

又、特開昭57-53505では実質的に無水の状態で塩化臭素を使用して臭素化することにより着色の少ない生成物を得るとしている。

(発明が解決しようとする課題)

外観色の改良された臭素化ポリスチレンの製造方法として開示された特公昭61-34723や特公昭62-58604ではベンゼン環1個当り臭素原子は1~2個しか導入されない。又臭素化の際、反応系を無水状態に保つことができればベンゼン環1個当り臭素原子は3つ以上導入することができるが、臭素を用いて行くと着色が避けられず、塩化臭素を用いる必要があった。

(特開昭57-53505)

即ち、臭素を用いてベンゼン環1個当り3個以上臭素原子を導入し、かつ外観色の良好な臭素化ポ

リスチレンの製造法については知られていなかった。それ故臭素化ポリスチレンを樹脂用無溶剤として使用する際に着色が障害となっていた。

本発明はこれらの課題を解決するものである。

(課題を解決するための手段)

前述の課題を解決するために、鋭意検討した結果、脱水剤の共存下、脂肪族ハロゲン化炭化水素の溶媒として、該ポリスチレンのベンゼン環1個当り0.001~0.03モル比のルイス酸触媒を使用し、臭素を用いて、ポリスチレンを臭素化することにより、乳白色乃至淡色の臭素化ポリスチレンを得る方法を見出した。さらに触媒剤として使用するに適切な結晶化の方法として、100℃以下の沸点を持つ脂肪族ハロゲン化炭化水素を溶媒として使用し、反応混合液を撪置水中に滴下することにより晶析と同時に溶媒の回収を行って、粉末および/または顆粒状の臭素化ポリスチレンを得る方法を見出した。

反応触媒としての脂肪族ハロゲン化炭化水素としては塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、塩

化エチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ジクロロジブromoエタン、ジブromoエタン、テトラブromoエタン等があげられる。これらは無水状態の溶媒だけでなく、工業的に行われる様に溶解度以下の水を含む回収された溶媒であってもよい。これらの溶媒のうちでは塩化メチレン又は塩化エチレンが好ましい。脱水剤としては、一般に使用されている酸性又は中性であって、触媒として用いられるルイス酸の脱水力より強い脱水剤が使用でき、例えば五酸化リン、無水の硫酸、塩化カルシウムなどがあげられるが、五酸化リンが最も好ましい。脱水剤の使用量はポリスチレンのベンゼン環1個当り通常0.01~0.05モル比が適当であるが、前述の回収溶媒使用の際にはその含有する水を吸収するのに必要な量の使用量増加が必要である。

脱水剤の使用量が0.1モル比を超える場合は、反応熱やコスト上昇の点から、溶媒中の水を200ppm以下とし脱水剤の使用量を少なくする方がメリットが多い。

さらに臭素、ポリスチレン等の試料のような水の混入も同様に考え脱水剤の使用量を増加させることが必要である。

ルイス酸触媒としてはアルミニウム、マンチモンチタン、鉄の塩化物または/および臭素物^花があげられる。本発明においては、無水塩化アルミニウム、無水臭化アルミニウムが白度の高い製品を得るために最も好ましい触媒として挙げる事ができる。触媒の使用量はベンゼン環1個当り0.001~0.03モル比であり、0.001より少ないと、反応時間が長くなり、0.03を超えると、製品の着色が大きくなる。さらに好ましくは0.005~0.015モル比である。

使用する原料ポリスチレンの重合度により、臭素化ポリスチレンの着色度が異なり、重量平均分子量5万以下では淡黄色になる。一方高分子量ほど白度は高くなるが、実用的には50万程度までは使用できる。

臭素は置換するに要するモル数の101~103%を使用する。

特開平2-215807(3)

反応温度は0°～40℃であり、0℃以下では反応速度が遅く、40℃以上で反応した場合は、生成物の着色が大きくなる。

本発明の様に触媒使用量が溶媒に対し100～3000ppm程度の量では、水の他に含酸素化合物のような阻害物質、例えばアルコール類、ケトン類、エステル類、チトラヒドロフラン、ジオキサン等の様な酸素化合物によって反応が阻害されるので、脂肪族ハロゲン化炭化水素中に用いられている安定剤に注意することが必要である。

所定量で反応を開始した際、上記の阻害物質が溶媒に含まれている場合には、所望する酸素含有率より低いものか、ほとんど酸素が導入されていないものが得られる。

触媒量を阻害物質に見合う量まで増加させることは、反応を進行させるために必要であるが、多量の増加は生成物の着色を増す原因となるので、阻害物質は200ppm程度に抑えた方がよい。

触媒量も多く使用する場合でも500ppm以下が望ましい。反応混合液から、得られた酸素化ポリスチ

レンを結晶化するには、メタノールなどの低級アルコール類に反応混合液を注ぎ析出させてもよい。その際にはあらかじめ反応液に水を加えて触媒及び脱水剤を水層に抽出し、水層を分離してから行うのが通常である。

更に好ましくは、反応液のまま、沸騰水中に滴下し、晶析と同時に溶媒の回収を行う方法により、触媒剤として使用するに適切な結晶を得ることができる。もちろん前述の様に触媒を抽出してから行うこともできる。又沸騰水中に反応液を滴下する前に反応混合液に空気、窒素などの不活性ガスを導入し酸素化水を回収することが望ましい。あるいは結晶化の懸濁液中に塩基を入れて置くか、滴下しながら水を中和することもできる。また該結晶化を大気圧下のみならず減圧下で行うこともできる。

本発明の方法で得られる酸素化ポリスチレンは、本質的にはベンゼン環1個当たり3個以上の酸素原子を有するものであるが、酸素化ポリスチレンに着色などの悪影響を与えない程度に、例えばベン

ゼン環1個当たり2個の酸素原子を有するものが酸素含まれていてもよい。

実施態様の一例を記すと

- ① ポリスチレンを脂肪族ハロゲン化炭化水素に溶解し
- ② 脱水剤を加え更にポリスチレンのベンゼン環1個当たり0.001～0.03モル比のルイス酸触媒を加える。
- ③ 0°～40℃で酸素を加えて反応を完結させる。
- ④ (空気を吹き込み酸素化水を追い出し) 反応液を沸騰水中に滴下し結晶を析出させる。
(⑤ 結晶をろ出し水洗乾燥させる。)

となるが、上記の方法により外観の改良された酸素化ポリスチレンを得ることができる。但し製品の品質は①乃至⑤の条件で決定されるが、④の工程はアルコール類の触媒コスト及回収の困難さの解消、反応溶媒回収の合理化等メリットが多い。

(実施例)

次に実施例を示して具体的に説明するが、本発明は

これらに限定されるものではない。

実施例1

塩化メチレン 100mlに溶解したポリスチレン(日立化成工業(株)GP-P 重量平均分子量28～29万)10.4gの入った200CC四ツ口フラスコに五酸化リン0.4g、無水塩化アルミニウム0.4gを加えて後5～10℃で40gの酸素を滴下する。滴下後約2hr同温度で反応を続け反応を完結させた後に発熱に注意して水を滴下し、触媒を失活させる(必要があれば還元剤と)水を加えて、水層を分離し更に塩化メチレン層を水で洗浄する。250mlのメタノール層に水洗した塩化メチレン層を注ぎ、析出した結晶をろ出し洗浄乾燥して、白色の酸素化ポリスチレン(酸素含量66%)29.7gを得た。

実施例2

塩化エチレン 150mlに溶解したポリスチレンGP-P10.4gの入った300CC四ツ口フラスコに五酸化リン0.4g、無水塩化アルミニウム0.13gを加えて10℃で酸素43.6gを滴下し、滴下終了後更に4時間反応温度を保持した。反応液中に空気を吹き込ん

特開平2-215807(4)

で臭化水素を追い出した後、水を少量加えて触媒を失活させ全反応液を90℃以上に保った湯中に滴下して晶析する。洗浄乾燥後に白色顆粒状の臭素化ポリスチレンが、32.0g（臭素含有率88%）得られた。

実施例3

アルコール類を含まないクロロホルム 100ccを用いて反応温度を20℃とした他は実施例1と同様に行い白色の臭素化ポリスチレンを29.5g得た。

実施例4

ポリスチレンGP-P 89.4gを200cc塩化エチレンに溶解し五酸化リン2.8g、無水塩化アルミニウム0.9gを加えて10℃で282gの臭素を加える。反応を更に2時間続けた後触媒を水で失活し、更に水を加えて分液し、次いで塩化エチレン層を水で洗浄した後、2gの沸騰水中に滴下して臭素化ポリスチレンの白い顆粒205gを得た。

比較例

ノルエチルケトン1000ppmを含む塩化エチレン 150ccにポリスチレンGP-P10.4gを溶解し五酸化リン1.0g無水塩化アルミニウム0.26gを加え臭

素を加えたが、得られた臭素化ポリスチレンは臭素が1ヶ所入されているのみであった。さらに無水塩化アルミニウムを0.27g追加したところ、5～10℃1時間で反応が終了したが、得られた臭素化ポリスチレンは黄色に着色していた。

白度測定例

均一に顆粒したサンプルを色差計により反射光の L^* 、 a^* 、 b^* を測定し $W=L^*-3b^*$ として白度を求めた。

実施例4のWは79.0であった。

本発明の一般的な例としてWは70-80の値で得られる。

比較例では50-60の値であった。

塩化臭素により臭素化を行ったと見られる入手サンプルのWは62.1であった。

発明の効果

脂肪族ハロゲン化炭化水素溶液中少ない量のルイス酸触媒を用いてポリスチレンを臭素化する際に触媒を併用することにより、乳白色～黄色の外観色の改良された臭素化ポリスチレンが得られ

る。結晶化方法としては反応混合液を沸騰水中に滴下する方法により良好な品質のものが期待できる。

臭素化ポリスチレンは本発明の方法により外観色が改良され難燃剤としてますます有用なものとなる。

特許出願人 日本化薬株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKewed/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.